УДК 544.032

РЕЛАКСАЦИЯ ТОКА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
E-mail: epsur@kemsu.ru

В диапазоне внешних напряжений ±10 В независимо от толщины пленок WO_3 (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 – 59) на кинетических кривых тока релаксации систем Cu – WO_3 – Cu проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок, а также отсутствует запасание энергии в системах Cu – WO_3 – Cu. Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок WO_3 ≈35 нм. Установлено влияние материала подложки (стекло, фторопласт 4) на кинетические закономерности тока релаксации в системах Cu – WO_3 – Cu. В результате постпроцессов релаксация систем Cu – WO_3 – Cu на стеклянных носителях завершается через ~48 ч, а на фторопластовых – через ~180 ч.

Получение перспективных материалов, создание на их основе многослойных гетерогенных систем, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений в зависимости от условий их приготовления, изучение физико-химических свойств, а также природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических матери-

алов особое место занимает оксид вольфрама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1–6]. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электро- и фотохромных дисплеев [1–3], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [4], сенсоров для контроля содержания оксидов азота в атмосфере [5, 6]. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида вольфрама (VI). Известно также, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [7]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на электрофизические свойства пленок оксида вольфрама (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования указанных свойств систем на основе оксида вольфрама (VI).

В настоящей работе, которая является продолжением проводимых в нашей лаборатории исследований природы и закономерностей процессов в индивидуальных и гетеросистемах на основе оксида вольфрама (VI) до, в процессе и после индивидуального и комплексного воздействия различных энергетических факторов, представлены результаты систематических исследований кинетических закономерностей протекания тока в системах Cu – WO_3 – Cu в зависимости от величины (в диапазоне ±10 В) и полярности внешнего напряжения, толщины слоев WO_3 (в интервале 20...100 нм), времени выдержки с момента приготовления образцов до начала измерения (от 2 до 180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 – 59).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили пленки оксида вольфрама (VI). В качестве электродов была выбрана медь. Медь относится к группе полублагородных металлов, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствии кислорода [8], а работа выхода Cu [9, 10] меньше работы выхода WO_3 (*n*-типа) [10], что является необходимым условием для создания омического контакта.

Для измерения тока в системе Cu – WO_3 – Cu на стеклянную (либо фторопластовую) пластины (площадью 0,013×0,03 м, которые предварительно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, раствором $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте, кипятили в дистиллированной воде, сушили) через маску с зазором 0,2 мм методом термического испарения при давлении $2\cdot10^{-3}$ Па на установке вакуумный универсальный пост «ВУП 5М» наносились медные электроды толщиной ~100 нм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. Через маску поверх электродов наносилась пленка WO_3 толщиной 20...90 нм. На рис. 1 представлена структура систем Cu – WO_3 – Cu. Исходными материалами служили мелкокристаллический порошок WO_3 марки «ч» и пластинка Cu марки «ч». В качестве материала испарителя использовали молибденовую пластинку толщиной 0,3 мм. Перед испарением лодочку протирали спиртом и подвергали прокаливанию при давлении $2\cdot10^{-3}$ Па. Лодочку-испаритель устанавливали строго горизонтально, закрепляя в зажимах токовводов. Исходная температура подложек в процессе нанесения пленок составляла 293 К.

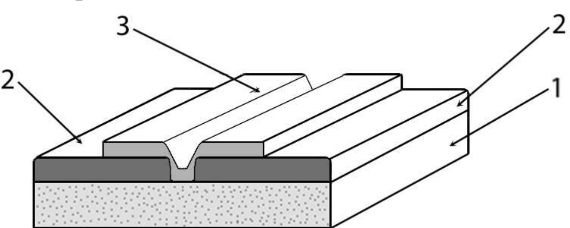


Рис. 1. *Структура системы Cu – WO_3 – Cu на подложке: 1) подложка (стекло, фторопласт); 2) пленочные электроды (медь); 3) пленка WO_3*

Толщину пленок WO_3 определяли гравиметрическим [8, 11], спектрофотометрическим (используя двухлучевой спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и микроскопическим методами [8]. Взвешивание производили на весах ВЛР-200 с точностью до $5\cdot10^{-5}$ г. Толщину пленок рассчитывали по формуле [11]:

$$d_п=\Delta m/F_п\cdot\rho_м,$$

Δm – приращение массы подложки после нанесения на нее пленки, $F_п$ – площадь пленки на подложке, $\rho_м$ – удельная масса нанесенного вещества.

Измерения тока релаксации оксида вольфрама (VI) проводили в атмосферных условиях на экспериментальном комплексе «Электрофизика» [12]. По функциональному назначению в комплекс входит: вакуумная, оптическая и электроизмерительная системы. Оптическая система обеспечивает необходимый по спектральному составу (200...1300 нм) и мощности световой поток. Электроизмерительная система предназначена для регистрации и записи на ПЭВМ кинетических кривых фото-ЭДС, темнового- и фототока. Основные характеристики электроизмерительной системы: минимально фиксируемый ток – 10^{-15} А, динамический диапазон – 81,5 дБ, квант времени – 55 мс, максимальная величина подаваемого напряжения 600 В, управление и регистрация – программные.

Результаты и обсуждение

В результате анализа результатов исследований закономерностей релаксации тока в системах Cu – WO_3 – Cu было установлено, что независимо от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок WO_3, времени выдержки образцов в

атмосферных условиях с момента их приготовления до момента измерения тока, материала подложки, на кинетических кривых при подаче внешнего напряжения наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения (начальный максимум), участок уменьшения тока до постоянного значения и стационарный участок. На рис. 2 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации темнового тока системы Cu – WO_3 – Cu, нанесенной на стеклянную подложку, при включении и выключении внешнего напряжения. Видно, что в результате воздействия внешнего напряжения запасания энергии электрического поля в образце не наблюдается (после выключения внешнего напряжения ток релаксирует до нулевого значения). Необходимо отметить, что для систем Cu – WO_3 – Cu, полученных в одних и тех же контролируемых условиях с одинаковыми по толщине пленками WO_3, кинетические кривые релаксации тока совпадают.

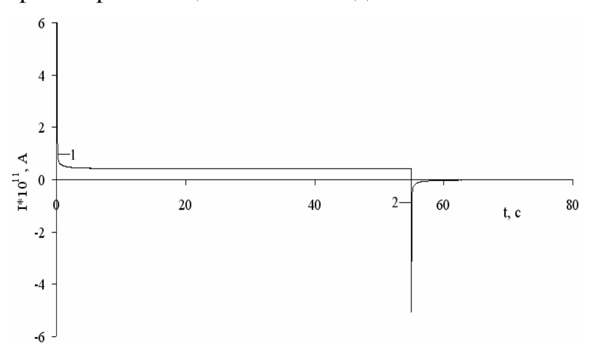


Рис. 2. *Кинетические кривые релаксации темнового тока системы Cu – WO_3 – Cu, нанесенной на стеклянную подложку, при включении (1) и выключении (2) внешнего напряжения (U=2 В), d_{WO_3}=20 нм*

По стационарным значениям тока для каждого из исследованных образцов строились вольтамперные характеристики (ВАХ). Установлено, что ВАХ независимо от толщины пленок WO_3 и времени хранения их после приготовления систем Cu – WO_3 – Cu в используемом диапазоне внешних напряжений линейны. На рис. 3 представлены ВАХ систем Cu – WO_3 – Cu с пленками WO_3 различной толщины. Видно, что стационарные значения тока в значительной степени зависят от толщины пленок WO_3. Причем, при изменении толщины пленок WO_3 наблюдается как увеличение, так и уменьшение значений стационарного тока.

Ранее [7, 11, 13] было установлено, что тонкие пленки различных материалов в зависимости от их толщины в значительной степени изменяют свои оптические и электрические свойства, а при определении, например, толщины металлических пленок используется зависимость электрического сопротивления металлов от толщины. В настоящей работе были предприняты исследования влияния толщины наноразмерных пленок WO_3 на кинетические закономерности изменения темнового тока и величину стационарного тока в зависимости от величины и полярности внешнего поля для систем Cu – WO_3 – Cu, нанесенных на стеклянные подложки в атмосферных условиях при температуре 293 K. Было установлено, что форма кинетических кривых релаксации тока систем Cu – WO_3 – Cu на стеклянных подложках с изменением толщины пленок WO_3 практически не меняется, а значения стационарного тока зависят от толщины пленок WO_3 аномальным образом [13]. На рис. 4 представлены кривые зависимостей стационарного тока систем Cu – WO_3 – Cu от толщины пленок WO_3 при разных величинах внешнего напряжения. Видно, что кривые имеют максимум тока при толщине пленок WO_3 ≈35 нм, который становится более выраженным с увеличением внешнего напряжения. При этом, значения стационарного тока систем Cu – WO_3 – Cu с пленками WO_3 меньшей толщины оказались выше значений стационарного тока систем с более толстыми пленками WO_3.

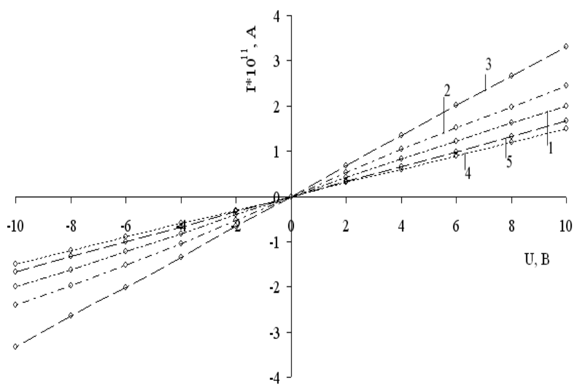


Рис. 3. *ВАХ систем Cu – WO_3 – Cu на стеклянных подложках с разными по толщине пленками WO_3: 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 60; 5) 90 нм (время хранения образцов 2 ч после приготовления)*

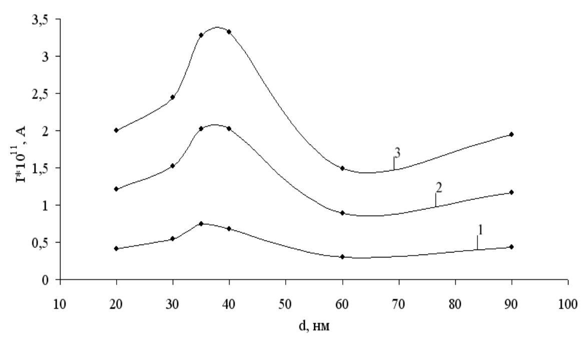


Рис. 4. *Зависимость значений стационарного тока для систем Cu – WO_3 – Cu от толщины пленок WO_3 при различных внешних напряжениях: 1)2; 2) 6; 3) 10 В (время хранения систем 2 ч)*

Ранее [3, 14] было установлено, что хранение в атмосферных условиях систем «Cu – WO_3» и «WO_3 – Cu», приготовленных на стеклянных подложках, приводит к частичному изменению их оптических свойств. В настоящей работе были предприняты исследования влияния времени хранения исследуемых систем на стеклянных подложках с пленками WO_3 разной толщины в атмосферных условиях при температуре 293 K на закономерности релаксации

тока при различных внешних напряжениях. Было установлено, что независимо от толщины пленок WO_3 системы на стеклянных подложках релаксируют в течение ~48 ч после их приготовления. При этом значения стационарного тока уменьшаются до некоторой постоянной величины и не зависят от времени дальнейшего хранения, а максимум на кривых зависимости «стационарный ток – толщина» (рис. 4) для пленок WO_3 толщиной 35 нм сохраняется и становится еще более ярко выраженным.

В качестве основных причин, вызывающих наблюдаемые изменения стационарных значений тока в процессе хранения систем Cu – WO_3 – Cu были выделены следующие [3, 13, 14]:

- стабилизация наноразмерных пленок WO_3;
- взаимодействие наноразмерных пленок WO_3 с медными электродами;
- взаимодействие поверхности пленок WO_3 и пленок меди (электродов) с компоненты окружающей среды;
- участие стеклянной подложки в процессе переноса носителей заряда в системах Cu – WO_3 – Cu.

Для выяснения влияния материала подложки, используемой для приготовления образцов, на закономерности релаксации темнового тока в наноразмерных пленках WO_3 разной толщины провели параллельные измерения кинетических кривых тока релаксации двух групп систем Cu – WO_3 – Cu и Cu – стекло – Cu непосредственно после их приготовления, а также через фиксированные значения времени.

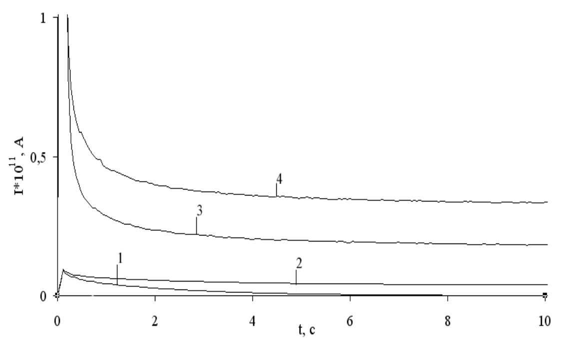


Рис. 5. *Кинетические кривые релаксации тока систем Cu – фторопласт – Cu (1), Cu – WO_3 – Cu на фторопластовой подложке d_{WO_3}=40 нм (2), Cu –стекло – Cu (3), Cu – WO_3 – Cu на стеклянной подложке d_{WO_3}=60 нм (4). Внешнее напряжение U=2 В. Время хранения систем 2 ч после приготовления*

В результате были установлены следующие экспериментальные факты: во-первых, значения стационарного тока для систем Cu – стекло – Cu с течением времени не меняются (рис. 5, кривая 3); во-вторых, значения тока релаксации и стационарного тока для систем Cu – WO_3 – Cu выше, чем для систем Cu – стекло – Cu при времени хранения их до двух часов (рис. 5, кривая 4); в-третьих, значения стационарного тока в процессе хранения систем Cu – WO_3 – Cu в течение 48 ч уменьшаются до величины, незначительно превышающей значения тока в системах Cu – стекло – Cu за исключением аномального максимума тока для систем Cu – WO_3 – Cu при толщине пленок WO_3 ≈35 нм.

Одновременно для сравнения и исключения влияния подложки из стекла были приготовлены системы Cu – фторопласт – Cu и Cu – WO_3 – Cu (на подложках из фторопласта 4), а также проведены измерения кинетических кривых релаксации тока непосредственно после их приготовления и через заданные промежутки времени. Было установлено, что релаксация тока до нулевого значения (на пределе чувствительности измерительной системы) в системах Cu – фторопласт – Cu завершается в течение 10 с (рис. 5, кривая 1).

Для систем Cu – WO_3 – Cu, нанесенных на фторопластовые подложки и измеренных непосредственно после их приготовления (также как и на стеклянных подложках), на кинетической кривой релаксации тока (рис. 5, кривая 2) наблюдаются три участка. Видно, что для систем Cu – WO_3 – Cu, нанесенных на фторопластовые подложки, имеет место изменение формы кинетических кривых релаксации тока – начальный максимум значительно меньше, чем для систем Cu – WO_3 – Cu, нанесенных на стеклянные подложки (рис. 2, кривая 1 и рис. 5, кривая 4).

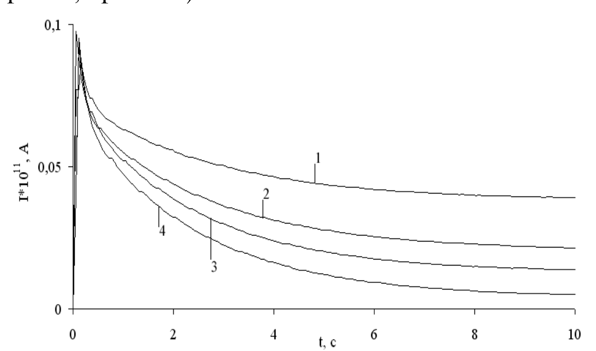


Рис. 6. *Зависимость тока релаксации от времени хранения (τ) системы Cu – WO_3 – Cu на фторопластовой подложке: 1) 2; 2) 24; 3) 48; 4) 144 ч. Внешнее напряжение U=2 В. d_{WO_3}=40 нм*

При хранении систем Cu – WO_3 – Cu, приготовленных на фторопластовых подложках, значения стационарного тока продолжают уменьшаться и по истечении 48 ч (рис. 6) в отличие от систем Cu – WO_3 – Cu, нанесенных на стеклянные подложки. Обнаруженные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при хранении в атмосферных условиях в системах Cu – WO_3 – Cu протекают необратимые постпроцессы, которые наряду с изменением оптических свойств [10, 14] оказывают влияние на кинетические закономерности релаксации тока.

Выводы

1. Изучены кинетические закономерности релаксации тока в системах Cu – WO_3 – Cu в зависимости от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок WO_3, времени хра-

нения с момента приготовления образцов до начала измерения и материала подложки.

2. Установлено, что независимо от толщины пленок WO_3 (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284–59) на кинетических кривых тока, измеренных для систем Cu – WO_3 – Cu, проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок.
3. Показано, что в результате воздействия внешнего напряжения в диапазоне ±10 В запасания энергии в системах Cu – WO_3 – Cu не наблюдается.
4. Установлено, что значения стационарного тока в системах Cu – WO_3 – Cu зависят от толщины пленки WO_3. Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок WO_3 ≈35 нм.
5. Показано, что при хранении системы Cu – WO_3 – Cu релаксируют. Релаксация систем Cu – WO_3 – Cu на стеклянных носителях завершается через ~48 ч, а на фторопластовых – через ~180 ч.
6. Установлено влияние материала подложки на кинетические закономерности тока релаксации в системах Cu – WO_3 – Cu.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лусис А.Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 13-37.
2. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
3. Хамитов М.М., Суровой Э.П., Баранников А.В., Шустов М.А. Направленное регулирование фоточувствительности WO_3 // Бессеребряные и необычные фотопроцессы: Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. – Вильнюс, 1980. – С. 199–200.
4. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 10. – С. 1450–1455.
5. Maosong Tong, Guorui Dai. WO_3 thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO_2 // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535–2538.
6. Giulio M.D., Manno D. Sputter deposition of tungsten trioxide for gas sensing applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – V. 9. – P. 317–322.
7. Метфессель С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
8. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
9. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
10. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
11. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
12. Бин С.В., Борисова И.В., Титов И.В. Измерение электропроводности пленок WO_3 в зависимости от их толщины // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 421–424.
13. Борисова Н.В., Титов И.В., Суровой Э.П. Влияние светового излучения на системы «WO_3 – Cu» // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 179–181.
14. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 86–90.

УДК 678.761.002.2